

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	---	-----	-----	-----
PI	JP 52097928	A2	19770817	JP 1976-14329	19760212
	JP 59044300	B4	19841029		
PRAI	JP 1976-14329		19760212		

Abstract

Adducts with good shelf life for the manuf. of polyesters were prepd. by treating isophthalic acid (I), phthalic anhydride, or terephthalic acid with propylene oxide (II) in the presence of a catalyst, e.g., Et₃N [121-44-8], pyridine [110-86-1], benzyltriethylammonium chloride [56-37-1], K dichromate, or chromic acetate, and removing the catalyst with a strong acid cation exchanger. Thus, a mixt. of I 332, II 244, and Et₃N 1 part was purged with N, heated at 150° for 20 min at <12 kg/cm² (gage), cooled, mixed (577 parts) with 577 parts water, stirred at 60° , sepd. to give 724 parts bottom layer contg. 574 parts I-II adduct, passed through a column of Amberlite IR 120B [39288-69-2] at 70° , dried, mixed (573 parts) with 235 parts fumaric acid and 31 parts propylene glycol, heated at <220° under N for 11.7 h to give a polymer [62948-15-6], mixed with 0.075 part hydroquinone, and dissolved in styrene to prep. a soln. having shelf life >20 days.

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公告

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 昭59-44300

⑮ Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和59年(1984)10月29日

C 07 C 69/80

7055-4H

発明の数 1

67/24

69/82

7055-4H

B 01 J 23/26

7624-4G

31/02

7059-4G

(全10頁)

1

2

⑮ 芳香族ジカルボン酸とアルキレンオキシドの付加物の製造法

⑯ 特 願 昭51-14329

⑰ 出 願 昭51(1976)2月12日

⑱ 公 開 昭52-97928

⑲ 昭52(1977)8月17日

⑳ 発 明 者 小松 真

倉敷市安江110の9

㉑ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉒ 特許請求の範囲

1 触媒として第三級アミン、第四級アンモニウム化合物もしくはクロム化合物の存在下に、芳香族ジカルボン酸とアルキレンオキシドとを反応させ、次いで該反応生成物を水又は水を含む溶媒に溶解してカチオン交換樹脂と接触させ該反応生成物から触媒を除去することを特徴とする芳香族ジカルボン酸とアルキレンオキシドの付加物の製造法。

2 芳香族ジカルボン酸がイソフタル酸である特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3 アルキレンオキシドがプロピレンオキシドである特許請求の範囲第1項又は第2項記載の製造法。

4 第三級アミンがトリエチルアミンである特許請求の範囲第1項記載の製造法。

5 芳香族ジカルボン酸1モルに対するアルキレンオキシドの使用量が1～5モルである特許請求の範囲第1項記載の製造法。

6 触媒の使用量が芳香族ジカルボン酸に対して0.05～5モル%である特許請求の範囲第1項記載の製造法

7 芳香族ジカルボン酸とアルキレンオキシドを反応温度100～200℃で反応させる特許請求

の範囲第1項記載の製造法。

8 水を含む溶媒が水とアルコール類又は水とケトン類の混合物である特許請求の範囲第1項記載の製造法。

5 9 水を含む溶媒が、水とメタノールの混合物である特許請求の範囲第1項又は第8項記載の製造法

10 カチオン交換樹脂がスルホン酸型強酸性カチオン交換樹脂である特許請求の範囲第1項記載の製造法。

10 11 芳香族カルボン酸とアルキレンオキシドの反応生成物を水又は水を含む溶媒に溶解し、空間速度0.5～50 hr⁻¹でカチオン交換樹脂と接触させる特許請求の範囲第1項記載の製造法。

㉓ 発明の詳細な説明

本発明は芳香族ジカルボン酸とアルキレンオキシドの付加物の製造法に関する。該付加物は不飽和ポリエステル樹脂の中間原料などとして重要な物質である。該付加物をマレイン酸などの不飽和酸と反応させることにより不飽和アルキドが製造され、次に不飽和アルキドを重合禁止剤とともにスチレンモノマーなどのビニルモノマーに溶解することにより不飽和ポリエステル樹脂が製造される。不飽和ポリエステル樹脂は、注型品、ガラス繊維強化プラスチックおよび積層材などに、産業上広く用いられている。

芳香族ジカルボン酸とアルキレンオキシドの付加物のかわりに、従来無触媒で製造される芳香族ジカルボン酸とアルキレングリコールのエステル化物が用いられているが、該エステル化物の製造に非常に長時間を要するという欠点がある。たとえば、イソフタル酸とプロピレングリコールのエステル化物の製造には、160～210℃において約10時間のエステル化時間を要する。

35 これに対して、芳香族ジカルボン酸とアルキレンオキシドの付加物は、第三級アミンなどの触媒の存在下に短時間で製造されるという特長を有す

るが、従来該付加物を不飽和ポリエステル樹脂の製造に用いた場合に、不飽和ポリエステル樹脂に着色が生じかつ不飽和ポリエステル樹脂の特性、特に不飽和ポリエステル樹脂の貯蔵安定性がきわめて劣るという欠点があつた。たとえば触媒として第三級アミンの存在下に製造された芳香族ジカルボン酸とアルキレンオキシドの付加物を用いた場合には、不飽和ポリエステル樹脂のゲル化が速く、その貯蔵安定性は約7日にすぎなかつた。不飽和ポリエステル樹脂の貯蔵安定性は、通常約20日程度が必要とされている。なお、芳香族ジカルボン酸とアルキレンオキシドの付加物を無触媒で製造することは、アルキレンオキシド同士の反応が優先して芳香族ジカルボン酸との反応が起りにくいので、不可能である。

本発明者は上記のような従来の芳香族ジカルボン酸とアルキレンオキシドの付加物が有する欠点を解消するために種々研究を行なつた。その結果本発明者は、不飽和ポリエステル樹脂の貯蔵安定性その他の特性が劣る原因が、該付加物自体にあるのではなく、該付加物に含まれる触媒にあることを見出し、その除去法を確立して本発明を完成した。

すなわち本発明は、触媒として第三級アミン、第四級アンモニウム化合物もしくはクロム化合物の存在下に、芳香族ジカルボン酸とアルキレンオキシドとを反応させ、次いで該反応生成物を水又は水を含む溶媒に溶解してカチオン交換樹脂と接触させ該反応生成物から触媒を除去することを特徴とする芳香族ジカルボン酸とアルキレンオキシドの付加物の製造法である。

本発明において芳香族ジカルボン酸とは、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸およびそれらの核置換誘導体などである。フタル酸のかわりに無水フタル酸と水を用いることも可能である。芳香族ジカルボン酸の中では、アルキレンオキシドとの反応生成物が水又は水を含む溶媒に易溶な点において、フタル酸およびイソフタル酸が好ましい。特にイソフタル酸とアルキレンオキシドの付加物は耐薬品性および耐水性にすぐれた不飽和ポリエステル樹脂の製造に好適に用いられる。

本発明においてアルキレンオキシドとは、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドなどのエポキシ化合物である。特に芳香族ジカルボン酸と

プロピレンオキシドの付加物は、近年不飽和ポリエステル樹脂の製造に多用されている芳香族ジカルボン酸とプロピレングリコールのエステル化物のかわりに好適に用いられる。

本発明において触媒とは、トリエチルアミン、トリブチルアミンおよびピリジンなどの第三級アミン、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムブロミドおよびトリエチルベンジルアンモニウムヒドロキシドなどの第四級アンモニウム化合物、ならびに酢酸第二クロムおよび重クロム酸カリウムなどのクロム化合物である。これらの触媒の中では、触媒活性が高くかつ副反応をひき起さない点において、第三級アミンが好ましく、特にトリエチルアミンが好ましい。

本発明において芳香族ジカルボン酸1モルに対するアルキレンオキシドの使用量は通常1~5モル、好ましくは1.8~3モルである。触媒の使用量は芳香族ジカルボン酸に対して通常0.05~5モル%、好ましくは0.1~1モル%である。反応は、好ましくは反応器内の雰囲気窒素などの不活性ガスで置換したのち、一般に加圧下に反応温度100~200℃、好ましくは130~180℃において行なわれる。通常この際の反応圧力は、芳香族ジカルボン酸、アルキレンオキシドおよび触媒を常温常圧において耐圧密閉反応器に仕込み、続いて所定の反応温度まで加熱することにより達成される程度の圧力、すなわち5~15kg/cm²G程度の圧力で十分である。また、常温においてあらかじめ窒素などの不活性ガスで5~10kg/cm²G程度に加圧しておき、続いて所定の反応温度まで加熱して昇圧させることも可能である。反応時間は、芳香族ジカルボン酸、アルキレンオキシド、触媒、反応温度などにより異なるが、通常1分~4時間、好ましくは3~30分である。反応形式は回分式、半連続式または連続式のいずれでも可能である。また、反応の際に溶媒は必要ではないが、ベンゼンなどの溶媒を用いることも可能である。

上記のような反応の反応生成物を水又は水を含む溶媒に溶解させカチオン交換樹脂と接触させる。ここで使用する溶媒は、該反応生成物の溶解能力を有するとともに水との相溶性にすぐれたものであり、且つ、カチオン交換樹脂の触媒除去作用に

対して有害作用を有しないことが必要である。このような溶媒としては、アルコール類、ケトン類などの含酸素化合物があるが、メタノール、エタノール、アセトンなどの低級化合物が好ましく、特にメタノールが好ましい。溶媒の使用量は該反応生成物が含水状態で溶媒する範囲であれば良く、後処理の容易さを考慮すると使用量は出来るだけ少ない方が好ましい。

反応生成物溶液と接触させるカチオン交換樹脂としては、たとえばスルホン酸型などの強酸性カチオン交換樹脂が、触媒除去能力がすぐれているので好ましい。反応生成物溶液とカチオン交換樹脂の接触は、通常カチオン交換樹脂層に反応生成物溶液を、空間速度 $0.5 \sim 50 \text{ h}^{-1}$ で連続的に通過させることにより行なわれるが、回分式で接触させることももちろん可能である。また、触媒除去を円滑に行なうために、反応生成物溶液とカチオン交換樹脂の接触の際の温度は、溶媒が沸騰しない範囲であればカチオン交換樹脂の使用範囲であるかぎり特に制限はない。通常圧力は常圧、温度は常温もしくは常温付近で十分である。最後に、カチオン交換樹脂との接触が終つた反応生成物溶液から水又は水と溶媒の混合物が溜去されて、芳香族ジカルボン酸とアルキレンオキシドの付加物が製造される。ここで該溶媒が脱水縮合反応に悪影響を与えない場合にはカチオン交換樹脂との接触が終つた反応生成物溶液を溶媒を除去することなくそのまま次の縮合反応の原料として用いることもできる。

本発明で製造される芳香族ジカルボン酸とアルキレンオキシドの付加物は、触媒が実質的に完全に除去されておりかつ酸価が 50 mg KOH/g 以下、多くの場合 10 mg KOH/g 以下の好ましい値を有するので、不飽和アルキドとしたときに酸価およびその他の特性がすぐれたものが得られ、従つてすぐれた特性を有する不飽和ポリエステル樹脂の製造に好適に使用される。特に本発明は、飴状であるために再結晶法などの他の方法では触媒除去が不可能なイソフタル酸とプロピレンオキシドの付加物などの製造に効果大きい。

本発明で製造される芳香族ジカルボン酸とアルキレンオキシドの付加物を、常法により不飽和酸ならびに必要に応じ芳香族ジカルボン酸および/または多価アルコールと、任意の順序にあるいは

同時に、反応させて不飽和アルキドが製造される。不飽和酸としては通常フマル酸、マレイン酸および無水マレイン酸などが用いられる。芳香族ジカルボン酸としては通常、アルキレンオキシドとの付加物の製造に用いられるものと同様の芳香族ジカルボン酸が用いられる。また、多価アルコールとしては通常エチレングリコール、プロピレングリコールおよびネオペンチルグリコールなどが用いられる。

上記のようにして製造される不飽和アルキドを、常法によりヒドロキノンなどの重合禁止剤とともにスチレンモノマーなどのビニルモノマーに溶解して液状の不飽和ポリエステル樹脂が製造される。不飽和ポリエステル樹脂に有機過酸化物などの硬化触媒を加えて注型加工することなどにより不飽和ポリエステル樹脂の成型品が製造される。

本発明により製造される芳香族ジカルボン酸とアルキレンオキシドの付加物を用いた不飽和ポリエステル樹脂は、貯蔵の際に着色の発生がなく、液状で20日以上貯蔵安定性を有するなど、特性において無触媒で製造される従来の芳香族ジカルボン酸とアルキレングリコールのエステル化物を用いた不飽和ポリエステル樹脂にまさるとも劣らないばかりではなく、きわめて短時間で製造される点においてすぐれている。

次に実施例および比較例により本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

イソフタル酸 332重量部、プロピレンオキシド 244重量部およびトリエチルアミン1重量部をステンレス製オートクレーブに仕込み、窒素置換ののち、加熱し 150°C を保ちつつ20分搅拌して反応させた。反応中の最高圧力は $1.2 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ であつた。反応終了後オートクレーブを常温まで冷却して反応生成物を取り出した。

得られた反応生成物 577重量部に水 577重量部を加え、 60°C で搅拌し、静置後2層に分離し、下層部 724重量部と上層部 430重量部を得た。このうち下層部はイソフタル酸とプロピレンオキシドの反応生成物 574重量部を含んでいた。又、触媒として使用したアミンの窒素分のうち54重量%は上層部に存在し残りは下層部に残留した。

この下層部 724重量部を内径25mmのガラ

ス管に充填した、強酸性カチオン交換樹脂（オルガノ株式会社販売、商品名アンバーライトIR-120B）層に、70℃および空間速度 5.0^{-1} において通した。通過溶液を蒸発器に導き、減圧下に水をほぼ完全に留去してイソフタル酸とプロピレンオキシドの付加物を製造した。該付加物中に窒素は検出されなかつた。

上記の処理で触媒のトリエチルアミンが除去されたイソフタル酸とプロピレンオキシドの付加物 573重量部とフマル酸 235重量部およびプロピレングリコール 31重量部を、攪拌機、蒸気保温をほどこしたパーシャルコンデンサー、反応水冷却器、反応水受器、窒素ガス導入管および温度計を備えた反応容器に仕込み、窒素ガスを導入しながら最高220℃まで加熱し11.7時間脱水縮合反応を行なつて酸価 5.2mg KOH/g の不飽和アルキドを製造した。この不飽和アルキドを、ヒドロキノ 0.075重量部とともにスチレンモノマーに溶解して液状の不飽和ポリエステル樹脂を製造した。この不飽和ポリエステル樹脂の性状および硬化特性を第1表に、また、硬化樹脂の性能を第2表に示す。

比較例 1

攪拌機、蒸気保温をほどこしたパーシャルコンデンサー、反応水冷却器、反応水受器、窒素ガス導入管および温度計を備えた反応容器にイソフタル酸 332重量部およびプロピレングリコール 335重量部を仕込み、窒素ガスを導入しながら攪拌下に160℃～205℃で9時間50分反応させてイソフタル酸とプロピレングリコールのエステル化物を製造した。これにフマル酸 236重量部を加えて、実施例1と同様に最高220℃まで加熱し16.5時間脱水縮合反応を行なつて酸価 7.1mg KOH/g の不飽和アルキドを製造した。この不飽和アルキドをヒドロキノ 0.075重量部とともにスチレンモノマーに溶解して液状の

不飽和ポリエステル樹脂を製造した。この不飽和ポリエステル樹脂の性状および硬化特性を第1表に、また、硬化樹脂の性能を第2表に示す。

実施例1と比較例1を比べて、実施例1の付加物は比較例1のエステル化物よりも製造に要する時間がきわめて短い。また、不飽和ポリエステル樹脂の性状ならびに性能において両者の間に差は認められない。

比較例 2

実施例1と同様の方法でイソフタル酸 332重量部、プロピレンオキシド 244重量部、およびトリエチルアミン 1重量部をステンレス製オートクレーブに仕込み、窒素置換ののち加熱し150℃を保ちつつ20分間攪拌して反応させた。反応中の最高圧力は $12\text{kg/cm}^2\text{G}$ であつた。反応終了後オートクレーブを常温まで冷却して反応生成物を取り出した。

触媒のトリエチルアミンが除去されないままの上記反応生成物 575重量部にフマル酸 232重量部およびプロピレングリコール 31重量部を加え、実施例1と同様に窒素ガスを導入しながら攪拌下に最高220℃まで加熱し11.6時間脱水縮合反応を行なつて、酸価 10.5mg KOH/g の不飽和アルキドを製造した。この不飽和アルキドをヒドロキノ 0.075重量部とともにスチレンモノマーに溶解して液状の不飽和ポリエステル樹脂を製造した。この不飽和ポリエステル樹脂の性状および硬化特性を第1表に、また、硬化樹脂の性能を第2表に示す。

実施例1および比較例1と比較例2を比べると、触媒の除去処理をしないままのイソフタル酸とプロピレンオキシドの付加物を使用した不飽和ポリエステル樹脂は樹脂色（液状樹脂の色数）および貯蔵安定性が悪く、また硬化樹脂の性能、特に耐熱水性が劣っているためその商品価値は著しく低い。

第 1 表

液状の不飽和ポリエステル樹脂の 性状および硬化特性		実施例 1	比較例 1	比較例 2
性 状	不揮発分 (%)	60.0	59.4	60.0
	粘 度 〔 ガードナー・ホルツ 25℃ 〕	X ^{1/2}	X ^{1/4}	X ^{1/2}
	粘 度 〔 回転粘度計 25℃ 〕 〔 センチポアズ 〕	1812	1840	1520
	比 重〔 25 / 25℃ 〕	1.098	1.099	1.103
	色 数〔 ガードナー 〕	2~3	2	5~6
	貯蔵安定性〔 40℃ 〕 (日)	20以上	20以上	8
注) 硬 化 特 性	ゲル時間 (秒)	263	273	362
	最少硬化時間 (℃)	357	363	458
	最高発熱温度 (℃)	233	230	222
	反 応 性 〔 T / t 〕 (℃ / 秒)	2.5	2.5	2.3

注) 硬化特性は J I S K-6901 高温硬化特性
試験法による。

第 2 表

注) 硬化樹脂の性能	実施例 1	比較例 1	比較例 2
比 重〔 25 / 25℃ 〕	1.185	1.189	1.187
硬化収縮率 (%)	7.3	7.6	7.1
バーコール硬度	44	48	48
熱変形温度 (℃)	121	118	116
曲げ強度 (kg / cm ²)	1150	1310	1240
曲げ弾性率 (kg / cm ²)	3.53 × 10 ⁴	3.70 × 10 ⁴	3.36 × 10 ⁴
アイゾット衝撃強度 〔 ノツチなし 〕 (kg - cm / cm)	16.2	15.8	10.6

注)	硬化樹脂の性能	実施例1	比較例1	比較例2
(脱イオン水煮沸性試験)	曲げ強度保持率 〔48時間後〕 (%)	85	89	70
	曲げ強度保持率 〔96時間後〕 (%)	85	78	59
	曲げ弾性率保持率 〔48時間後〕 (%)	92	100	93
	曲げ弾性率保持率 〔96時間後〕 (%)	95	101	95
	クラック発生までの浸漬 日数 (日)	28	27	18
	クラック発生時の吸水率 (%)	1.82	3.75	1.36

注) 液状の不飽和ポリエステル樹脂 100重量部あたり1重量部の過酸化ベンゾイルを加え、60℃で一夜ゲル化させたのち、85℃で2時間、次いで105℃で2時間、さらに120℃で2時間硬化させて得られたもの。

実施例 2

イソフタル酸 332重量部、プロピレンオキシド 244重量部およびトリエチルアミン2重量部をステンレス製オートクレーブに仕込み、窒素置換ののち、加熱し140℃で15分攪拌して反応させた。反応中の最高圧力は12kg/cm²Gであつた。反応終了後オートクレーブを常温まで冷却して反応生成物を取り出した。

得られた反応生成物 578重量部に40%のメタノールを含むメタノール水溶液578重量部を加え、攪拌しながら溶解させた。この溶液を強酸性カチオン交換樹脂(オルガノ株式会社販売、商品名アンバーリスト15)の充填層に、常温および空間速度7.2h⁻¹において通した。通過溶液を加熱し、減圧下にメタノール及び水をほぼ完全に留去してイソフタル酸とプロピレンオキシドの付加物を製造した。該付加物中に窒素は検出されなかつた。

上記の処理で触媒のトリエチルアミンが除去されたイソフタル酸とプロピレンオキシドの付加物570重量部にイソフタル酸 61重量部を加え、窒素ガスを導入しながら1時間15分昇温加熱して酸価を9.3mgKOH/gとしたのち、さらに無水マレイン酸 126重量部を加え最高220℃

まで2時間55分加熱し、脱水縮合反応を行なつて酸価13.1mgKOH/gの不飽和アルキドを製造した。この不飽和アルキドをヒドロキノン 0.11重量部とともにスチレンモノマーに溶解してスチレンモノマー43%含有の液状の不飽和ポリエステル樹脂を製造した。この不飽和ポリエステル樹脂 100重量部に6%ナフテン酸コバルト 0.5重量部およびメチルイソブチルケトンペルオキシド 1.0重量部を加え、20℃で16時間次いで100℃で2時間の硬化条件で注型板を作成し、注型板の脱イオン水による連続煮沸試験を行なつた。その結果を第3表に示す。

比較例 3

比較例1と同様にしてイソフタル酸 396重量部およびプロピレングリコール 307重量部を最高206℃まで加熱し、9時間10分反応させて酸価14.8mgKOH/gのイソフタル酸とプロピレングリコールのエステル化物を製造した。これに無水マレイン酸 126重量部を加え、実施例2と同様に4時間脱水縮合反応を行なつて酸価23.2mgKOH/gの不飽和アルキドを製造した。この不飽和アルキドをヒドロキノン 0.11重量部とともにスチレンモノマーに溶解してスチレンモノマー43%含有の液状の不飽和ポリエ

テル樹脂を製造した。この不飽和ポリエステル樹脂から、実施例2と同様にして注型板を作成し、注型板の脱イオン水による連続煮沸試験を行なった。その結果を第3表に示す。

実施例2と比較例3を比べて、実施例2の付加物は比較例3のエステル化物よりも製造に要する時間がきわめて短く、また不飽和ポリエステル樹脂の耐熱水性においてもすぐれている。

第 3 表

耐 熱 水 性 (脱イオン水煮沸試験)		実施例 2	比較例 3
吸水率 (%)	[4 2.5時間後]	1.3 2	1.5 2
	[9 5.5時間後]	1.4 0	1.6 7
	[1 2 0時間後]	1.4 8	1.8 0

実施例 3

無水フタル酸 296重量部、水 36重量部、プロピレンオキシド 244重量部およびトリエチルアミン 1重量部をステンレス製オートクレーブに仕込み、窒素置換ののち加熱し170℃を保ちつつ15分撹拌して反応させた。反応中の最高圧力は12kg/cm²Gであつた。反応終了後オートクレーブを常温まで冷却して反応生成物を取り出した。

得られた反応生成物 577重量部にメタノール 40重量%を含むメタノール水溶液 577重量部を加え、撹拌しつつ溶解させた。この溶液を強酸性カチオン交換樹脂(オルガノ株式会社販売、商品名アンバーリスト 15)の充填層に、常温および空間速度6.0h⁻¹において通した。通過溶液を加熱し、メタノール及び水をほぼ完全に留去してフタル酸とプロピレンオキシドの付加物を製造した。該付加物中に窒素は検出されなかつた。

上記の処理で触媒のトリエチルアミンが除去されたフタル酸とプロピレンオキシドの付加物575

重量部にフマル酸 236重量部およびプロピレングリコール 31重量部を加え、窒素ガス気流下で最高220℃まで加熱し12時間50分脱水縮合反応を行なつて酸価7.6mgKOH/gの不飽和アルキドを製造した。この不飽和アルキドをヒドロキノン 0.075重量部とともにスチレンモノマーに溶解して液状の不飽和ポリエステル樹脂を製造した。この不飽和ポリエステル樹脂の性状および硬化特性を第4表に示す。

10 実施例 4

テレフタル酸 332重量部、プロピレンオキシド 232重量部およびトリエチルアミン1重量部をステンレス製オートクレーブに仕込み、窒素置換ののち加熱し170℃を保ちつつ30分撹拌して反応させた。反応中の最高圧力は10kg/cm²Gであつた。反応終了後オートクレーブを常温まで冷却して反応生成物を取り出した。

得られた反応生成物 565重量部に70重量%のメタノールを含むメタノール水溶液 11300重量部を加え、撹拌し50℃で溶解させた。この溶液を強酸性カチオン交換樹脂(オルガノ株式会社販売、商品名アンバーリスト 15)の充填層に、50℃で空間速度5.0h⁻¹において通した。通過溶液を加熱し、水及びメタノールをほぼ完全に留去してテレフタル酸とプロピレンオキシドの付加物を製造した。該付加物中に窒素は検出されなかつた。

上記の処理で触媒のトリエチルアミンが除去されたテレフタル酸とプロピレンオキシドの付加物575重量部にフマル酸 236重量部およびプロピレングリコール 31重量部を加え、窒素ガス気流下で最高220℃まで加熱し14時間10分脱水縮合反応を行なつて酸価9.8mgKOH/gの不飽和アルキドを製造した。この不飽和アルキドをヒドロキノン 0.075重量部とともにスチレンモノマーに溶解して液状の不飽和ポリエステル樹脂を製造した。この不飽和ポリエステル樹脂の性状および硬化特性を第4表に示す。

第 4 表

液状不飽和ポリエステル樹脂の性状および硬化特性		実施例3	実施例4
性 状	不 揮 発 分 (%)	60.0	60.2
	粘 度 〔 ガードナー・ホルツ・25℃ 〕	V	X ^{1/4}
	粘 度 〔 回転粘度計・25℃ 〕 (センチポアンズ)	850	1830
	比 重 (25 / 25℃)	1.103	1.100
	色 数 [ガードナー]	3	2~3
	貯蔵安定性 (40℃) (日)	20以上	20以上
注) 硬 化 特 性	ゲル化時間 (秒)	259	265
	最少硬化時間 (秒)	361	357
	最高発熱温度 (°C)	228	232
	反 応 性 〔 T / t 〕 (°C / 秒)	2.24	2.52

注) 硬化特性はJIS K-6901 高温硬化特性試験法による。

実施例5~15、比較例4~5

イソフタル酸 664重量部に所定量のプロピレンオキシドおよび触媒を加え、耐圧密閉容器中で所定の条件下に反応させた結果を第5表に示す(実施例5~15)。また、第5表には無触媒で反応させた結果も示す(比較例4~5)。無触媒の反応は、プロピレンオキシドのイソフタル酸との反応率が低いため、反応生成物の酸価が高く、

実用にならない。

次に、触媒を含有する反応生成物のうちそれぞれ294重量部を50重量%の溶媒を含有する水溶液に溶解し、この溶液を所定の条件下に強酸性カチオン交換樹脂と接触させて触媒の除去処理をした結果を第6表に示す。いずれの場合も処理後の触媒濃度は0.00重量%であつた。

第 5 表

	プロピレン オキシド (重量部)	触 媒 (重量部)	反応温度 (℃)	反応時間 (分)	反応生成物酸価 (mgKOH/g)
実施例 5	511	トリエチルアミン 4	140	15	9.1
実施例 6	511	トリエチルアミン 2	130	65	8.0
実施例 7	511	トリエチルアミン 6	140	10	5.0
実施例 8	511	トリエチルアミン 2	160	12	7.6
実施例 9	465	トリエチルアミン 2	160	13	18.0
実施例 10	465	トリエチルアミン 4	140	20	14.7
実施例 11	465	トリエチルアミン 7	150	15	18.0
実施例 12	511	ピ リ ジ ン 3	160	15	7.0
実施例 13	465	トリエチルベンジ ルアンモニウムク ロリド 6	150	20	12.0
実施例 14	465	重クロム酸カリウ ム 4	180	15	11.7
実施例 15	511	酢酸第二クロム 10	160	15	5.4
比較例 4	511	—	140	480	132
比較例 5	465	—	150	320	215

第 6 表

実施例 番 号	溶 媒 (重量%)	溶液中の触媒濃度 (重量%)	強酸性カチオン 交換樹脂 注)	温度 (°C)	空間速度 (h ⁻¹)
5	アセトン+水 235	0.189	アンバーライト IR-120	45	7.5
6	エタノール+水 298	0.085	アンバーライト IR-120	45	5.0
7	メタノール+水 294	0.243	アンバーリスト 15	45	3.0
8	メタノール+水 294	0.085	アンバーライト 200°C	45	3.0
9	エタノール+水 294	0.088	アンバーリスト 15	45	5.0
10	エタノール+水 294	0.127	アンバーライト 15	45	3.0
11	メタノール+水 588	0.205	アンバーライト IR-120	45	2.5
12	メタノール+水 294	0.127	アンバーライト IR-120	45	5.0
13	メタノール+水 588	0.176	アンバーライト 200°C	45	5.0
14	メタノール+水 294	0.177	アンバーリスト 15	45	7.0
15	メタノール+水 294	0.422	アンバーライト IR-120	45	3.0

注) オルガノ株式会社販売の商品名で示した。

実施例 16

実施例1においてカチオン交換樹脂層を通過した後の溶液 724重量部を溶媒を除去することなくそのままフマル酸 236重量部及びプロピ

レングリコール 31重量部と反応させた以外は実施例1と全く同様に操作したところ、得られた不飽和ポリエステル性状、硬化特性、硬化樹脂の性能とも実施例1と同じ結果がえられた。